

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОФОСФОРА  
НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА БАРИЯ**

Е.Е. Кузнецова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.Н. Мишенина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [katerina94\\_nsk@mail.ru](mailto:katerina94_nsk@mail.ru)

**INFLUENCE OF SYNTHESIS PARAMETERS ON PROPERTIES OF CRYSTAL PHOSPHORS  
BASED ON BARIUM ALUMINATE**

E.E. Kuznetsova

Scientific Supervisor: Ph.D., Associate Professor L.N. Mishenina

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [katerina94\\_nsk@mail.ru](mailto:katerina94_nsk@mail.ru)

**Abstract.** *We got luminescent materials based on barium aluminate with different amounts of ion-activator by sol-gel method. We used the microwave radiation and heat treatment in the step of forming a gel. We found that the method of producing the precursor affects the crystalline structure, surface morphology and luminescent properties of the final product.*

**Введение.** За последние несколько лет возросла интенсивность исследований, направленных на создание люминесцентных материалов широкого спектра действия. Люминофоры на основе алюмината бария, активированные ионами редкоземельных элементов, обладающие значительной яркостью излучения и длительностью послесвечения, находят практическое применение в различных сферах жизни человека.

Цель данной работы заключалась в получении люминесцентных материалов с различным содержанием иона-активатора на основе алюмината бария при помощи СВЧ-излучения и термической обработки на стадии формирования геля, исследовании и сравнении люминесцентных свойств полученных образцов.

**Материалы и методы исследования.** Для золь-гель синтеза люминофоров использовали в качестве источников катионов карбонат бария и свежесажженный гидроксид алюминия, в роли хелатообразующего и полимеризующего агента – лимонную кислоту, ион-активатор вводили в виде оксида европия(III), растворенного в концентрированной азотной кислоте [1]. Соотношения исходных компонентов приведены в таблице 1. Полученные прозрачные растворы смешивали в течение 1,5 часов для завершения реакций комплексообразования. Затем их высушивали, используя термическую обработку (температура 130 °С) и микроволновое воздействие (частота излучения  $2450 \pm 49$  МГц, мощность 360 Вт). С целью формирования кристаллической структуры, синтезированные прекурсоры отжигали в муфельной печи при температуре 1000 °С. Рентгенофазовый анализ (РФА) конечных продуктов выполняли на дифрактометре «Rigaku MiniFlex 600» (CuK $\alpha$ -излучение, диапазон углов  $2\theta$  3–100°, скорость съемки 2°/мин). Идентификацию продуктов синтеза осуществляли с использованием базы данных PDF-2.

Таблица 1

*Мольное соотношение исходных компонентов при синтезе люминофоров*

№ образца	Количество исходных реагентов, $n$ , моль			
	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	$\text{BaCO}_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
1	0,010	0,990	2	9
2	0,025	0,975	2	9
3	0,050	0,950	2	9
4	0,075	0,925	2	9
5	0,100	0,900	2	9

Морфологию поверхности изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) «Hitachi TM-3000» (ускоряющее напряжение 15 кВ, в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка:  $5 \cdot 10^{-2}$  Па; камера для образца: 30–50 Па). Характер распределения элементов на поверхности кристаллофосфора исследовали на приставке для энергодисперсионного микроанализа «Quantax 70». Люминесцентные характеристики полученных люминофоров оценивали по спектрам возбуждения и люминесценции, полученных на спектрофлуориметре Agilent Cary Eclipse (импульсная Хе-лампа).

**Результаты.** По данным РФА продукты синтеза представляют собой гексагональный алюминат бария, различных полиморфных модификаций. Образцы, полученные при использовании термической обработки прекурсора, относятся в пространственной группе  $P6_3$  (библиотека PDF-2 карточка 01-082-1349) и имеют параметры элементарной ячейки равные:  $a = 10,45 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,79 \text{ \AA}$ , а соединения, синтезированные с использованием микроволнового излучения – к пространственной группе  $P6_322$  (библиотека PDF-2, карточка 01-073-02020) с параметрами:  $a = 5,22 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,80 \text{ \AA}$ . Кроме того, наблюдается незначительное изменение параметров элементарной ячейки вследствие увеличения количества активатора.

Микроскопические исследования показали, что способ обработки геля оказывает влияние на морфологию поверхности и размер частиц образцов. Продукт, полученный при термической обработке геля, представляет собой мелкокристаллический порошок, из которого состоят крупные агломераты частиц. Использование СВЧ-излучения приводит к разрушению агломератов и укрупнению частиц до 350–550 нм. По данным микрорентгеноспектрального анализа установлено равномерное распределение всех элементов, в том числе и активатора, по поверхности образца. Количественное содержание элементов соответствует составу моноалюмината бария, содержанием европия, равному введенному.

При исследовании люминесцентных характеристик установлено, что в коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции образцов наблюдается интенсивная полоса ( $\lambda_{\text{max}} = 250\text{--}260 \text{ нм}$ ), указывающая на передачу энергии возбуждения от иона  $\text{O}^{2-}$  на ион  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{Eu}5\text{d}$ ). Кроме того, в спектрах возбуждения присутствует ряд узких, меньших по интенсивности полос в области 350–500 нм, относящихся к внутриконтинуальным  $4f - 4f$  – переходам европия  ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_4$ ,  ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{G}_2$ ,  ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{L}_6$ ,  ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_3$ ,  ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_2$ , на длинах волн 362, 382, 396, 412 и 466 нм соответственно.

Спектр люминесценции (рис. 1) состоит из характеристических узких линий эмиссии иона  $\text{Eu}^{3+}$ , соответствующих переходам электронов внутри  $4f$ -оболочки. Известно [2], что  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$  – вынужденный электрический дипольный переход, а  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$  – магнитный дипольный переход. Интенсивность

магнитного дипольного перехода в значительной степени зависит от окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$ , переход  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  непосредственно отражает расщепление под влиянием кристаллического поля решетки уровня  $^7\text{F}_1$ . Переход  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$  представляет собой «гиперчувствительный переход», что означает, что его интенсивность много больше изменяется под влиянием локальной симметрии иона  $\text{Eu}^{3+}$  чем интенсивности других переходов. Использование СВЧ-излучения и увеличение содержания ионов европия приводит к росту симметрии окружения  $\text{Eu}^{3+}$  и более интенсивным переходом становится магнитный дипольный переход  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  при  $\lambda_{\text{max}} = 595$  нм, то есть решетка становится более симметричной, при этом увеличение интенсивности происходит до содержания  $\text{Eu}^{3+}$  равного 0,75 моль, при дальнейшем повышении концентрации начинают развиваться эффекты концентрационного тушения, которые приводят к уменьшению квантового выхода люминесценции вследствие усиления безызлучательных процессов. В случае термической обработки геля максимальная люминесценция наблюдается при содержании  $\text{Eu}^{3+}$  0,1 моль и  $\lambda_{\text{max}} = 620$  нм, что соответствует переходу  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ .

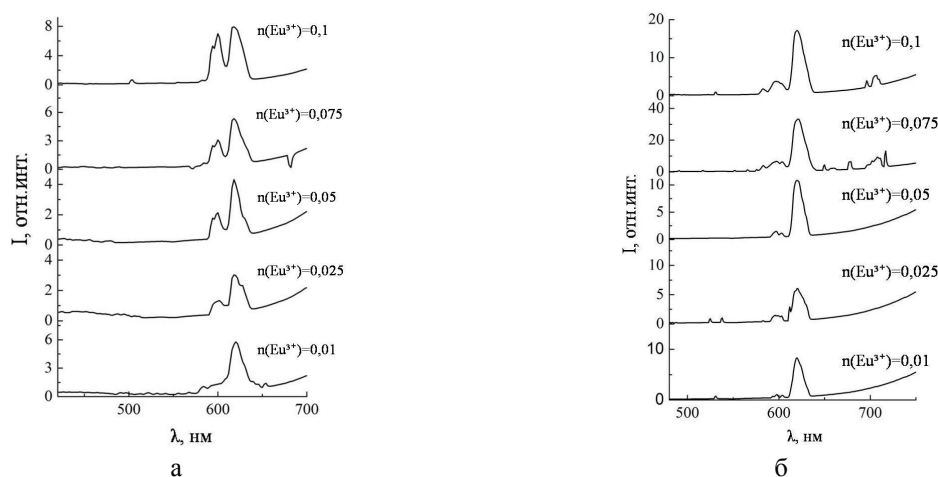


Рис. 1. Фотолюминесценция алюмината бария, активированного ионами европия(III) ( $\lambda_{\text{возб}} = 254$  нм), полученных: а – при использовании СВЧ воздействия; б – высушенных при  $130^\circ\text{C}$

**Выводы.** Люминофор, полученный при помощи СВЧ воздействия, имеет меньшую интенсивность излучения по сравнению с образцом, полученным с использованием термической сушки геля, следовательно. При СВЧ воздействии на спектре люминесценции полосы, которые соответствуют  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$  ( $\lambda_{\text{max}} = 595$  нм) переходам, увеличиваются по значениям интенсивности при увеличении концентрации активатора, в отличие от образцов, полученных при термической обработке на стадии высушивания геля, что свидетельствует о структурных различиях в синтезированных кристаллофосфорах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Selyunina L., Mishenina L., Kuznetsova E., Belyaninova T. Sol-Gel Synthesis of Fluorescent Materials Based on Barium Aluminate // AIP Conference Proceedings – 2016 – 1772- P. 020008-1–020008-8.
2. Marcoc. V. dos S. Rezende, Paulo J. Montes, Mario E.G. Valerio, Robert A. Jackson The optical properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{BaAlO}_4$ : A computational and spectroscopic study // Optical Materials – 2012 – V.34. – P. 1434–1439.